

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063913 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09J 151/00**,
153/00, 7/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/052976

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. November 2004 (16.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 61 540.7 23. Dezember 2003 (23.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TESA AG** [—/DE]; Patentabteilung - A. Stubbe,
Quickbornstrasse 24, 20253 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRAWINKEL,**
Thorsten [DE/DE]; Burgwedelkamp 25, 22457 Hamburg
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CHEMICALLY CROSSLINKABLE ADHESIVE STRIPS THAT CAN BE DETACHED BY PULLING IN THE DI-
RECTION OF THE PLANE OF ADHESION

(54) Bezeichnung: CHEMISCH VERNETZBARE, DURCH ZUG IN RICHTUNG DER VERKLEBUNGSEBENE LÖSBARE
KLEBESTREIFEN

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive compound for an adhesive film strip comprising a mixture for an acid-modified
or acid anhydride-modified vinyl aromates block copolymer, a metal chelate of the following formula: $(R_1O)_n M (XR_2Y)_m$, wherein
M is a metal of the 2nd, 3rd, 4th or fifth main group or a transition metal; R₁ represents an alkyl or aryl; n is zero or a higher integer, X
and Y are oxygen or nitrogen and can be bound to R₂ via a double bond; R₂ represents an alkylene group linking X and Y and can be
branched, or may contain oxygen or other heteroatoms in the chain; m is an integer, however, at least 1, and an adhesive resin. The
invention is further characterized in that the adhesive film strip can be detached by stretching it in the direction of the bond line.

(57) Zusammenfassung: Klebmasse für einen Klebfolienstreifen enthaltend ein Gemisch aus einem säure- oder säureanhydridmo-
difizierten Vinylaromatenblockcopolymer, einem Metallchelate der folgenden Formel: $(R_1O)_n M (XR_2Y)_m$, wobei M ein Metall der 2.
3. 4. oder 5. Hauptgruppe oder ein Übergangsmetall ist; R₁ eine Alkyl- oder Arylgruppe ist; n Null oder eine grössere ganze Zahl ist,
X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sind, die jeweils auch durch eine Doppelbindung an R₂ gebunden sein können; R₂ eine X und Y
verbindende Alkylengruppe ist, die verzweigt sein kann, oder auch Sauerstoff oder weitere Heteroatome in der Kette enthalten kann;
m eine ganze Zahl, mindestens jedoch 1 ist, sowie einem Klebharz, wobei sich der Klebfolienstreifen durch dehnendes Verstrecken
in Richtung der Klebfuge lösen lässt.



WO 2005/063913 A1

5

Beschreibung

10

Chemisch vernetzbare, durch Zug in Richtung der Verklebungsebene lösbare Klebestreifen

15

Die Erfindung betrifft eine Klebmasse für ein- oder beidseitige Klebfolienstreifen, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösen lassen und die auch unter erhöhter Temperatur gute Klebeigenschaften besitzen.

Die Erfindung betrifft ferner einen Klebfolienstreifen, der aus einer solchen Klebmasse hergestellt wird.

20

Elastisch oder plastisch hochdehnbare Selbstklebebänder, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen, sind beispielsweise aus der US 4,024,312 A, DE 33 31 016 C2, WO 92/11332 A1, WO 92/11333 A1, DE 42 22 849 A1, WO 95/06691 A1, DE 195 31 696 A1, DE 196 26 870 A1, DE 196 49 727 A1, DE 196 49 728 A1, DE 196 49 729 A1, DE 197 08 364 A1, DE 197 20 145 A1, DE 198 20 858 A1, WO 99/37729 A1 und DE 100 03 318 A1 bekannt und werden nachfolgend auch als stripfähige Selbstklebebänder bezeichnet.

25

30

Eingesetzt werden solche stripfähigen Selbstklebebänder häufig in Form von ein- oder beidseitig haftklebrigen Klebfolienstreifen, die bevorzugt einen nicht haftklebrigen Anfassbereich aufweisen, von welchem aus der Ablöseprozess eingeleitet wird. Besondere Anwendungen entsprechender Selbstklebebänder finden sich unter anderem in DE 42 33 872 A1, DE 195 11 288 A1, US 5,507,464 A, US 5,672,402 A und WO 94/21157 A1. Spezielle Ausführungsformen sind auch in der DE 44 28 587 A1, DE 44 31 914 A1, WO 97/07172 A1, DE 196 27 400 A1, WO 98/03601 A1 und DE 196 49 636 A1, DE 197 20 526 A1, DE 197 23 177 A1, DE 197 23 198 A1, DE 197 26 375 A1, DE 197 56

35

084 A1, DE 197 56 816 A1, DE 198 42 864 A1, DE 198 42 865 A1, WO 99/31193 A1, WO 99/37729 A1, WO 99/63018 A1, WO 00/12644 A1, und DE 199 38 693 A1 beschrieben.

- 5 Bevorzugte Einsatzgebiete vorgenannter stripfähiger Klebfolienstreifen beinhalten insbesondere die rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösbare Fixierung leichter bis mittelschwerer Gegenstände im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich. Sie ersetzen hierbei klassische Befestigungsmittel wie zum Beispiel Stecknadeln, Pin-Nadeln, Heftzwecken, Nägel, Schrauben, klassische Selbstklebebänder und Flüssigklebstoffe. Wesentlich für
- 10 den erfolgreichen Einsatz der oben genannten Klebfolienstreifen ist neben der Möglichkeit des rückstands- und zerstörungsfreien Wiederablösens verklebter Gegenstände deren einfache und schnelle Verklebung sowie für die vorgesehene Verklebungsdauer deren sicherer Halt. Hierbei ist insbesondere zu berücksichtigen, dass die Funktionsfähigkeit der Klebestreifen auf einer Vielzahl von Substraten gegeben sein
- 15 muss, um als Universalfixierung im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich dienen zu können.

Obwohl in der oben zitierten Patentliteratur eine breite Palette von Haftklebemassen für die Verwendung in stripfähigen Selbstklebebändern beschrieben werden, weisen aktuell im Markt befindliche Handelsprodukte (zum Beispiel tesaTM PowerstripsTM der tesa AG, 20 3M CommandTM Adhesive Klebstreifen der Firma 3M, PlastofixTM Formuli Force 1000 Klebestreifen der Firma Plasto S. A. sowie die entsprechenden Klebestreifen der Firma Nitoms) sämtlich Haftklebemassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren meistens mit im Elastomerblock ungesättigten Polydienblöcken auf. Typischerweise finden lineare oder radiale Blockcopolymere auf Basis von Polystyrolblöcken und Polybutadienblöcken

25 und/oder Polyisoprenblöcken Verwendung, also zum Beispiel radiale Styrol-Butadien-(SB)_n und/oder lineare Styrol-Butadien-Styrol (SBS)- und/oder lineare Styrol-Isopren-Styrolblockcopolymere (SIS). Vorteile der vorgenannten styrolblockcopolymerbasierenden Haftklebemassen für den Einsatz in stripfähigen Selbstklebebändern sind zum Beispiel die mit ihnen erreichbaren hohen

30 Verklebungsfestigkeiten (bedingt unter anderem durch die gleichzeitige Realisierung einer hohen Kohäsion und hoher Klebkraft), eine ausgeprägte Reduzierung der Klebrigkeit beim verstreckenden Ablösen (welches den Ablöseprozess deutlich erleichtert oder gar erst ermöglicht) sowie eine hohe Zugfestigkeit, welche insbesondere für einen reißenfreien Ablöseprozess wesentlich ist.

Die im Markt befindlichen Produkte, welche sämtlich Haftklebmassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren nutzen, zeigen Schwächen sowohl bei der Verklebung schwerer Gegenstände als auch bei der Verklebungsfestigkeit bei Temperaturen oberhalb von 50 °C. Durch ein Erweichen der vornehmlich aus Polystyrol bestehenden Hartphasen (Blockpolystyrol-domänen) kommt es insbesondere bei der Verklebung von mittelschweren Gegenständen zum kohäsiven Versagen der Haftklebestreifen.

Ein Versagen der Verklebung tritt besonders bei einer Kippscherbelastung (bei der ein Drehmoment wirksam ist, wie zum Beispiel bei der Verklebung eines Hakens) deutlich stärker auf als bei einer reinen Scherbelastung.

Vernetzbare stripfähige Klebmassen sind bekannt aus DE 198 33 174 C2 und DE 102 12 049 A1. Die Vernetzung in DE 102 12 049 A1 erfolgt über eine Strahlung, entweder UV- oder Elektronenstrahlung. Eine Vernetzung über Chelate ist nicht genannt. DE 198 33 174 C2 beschreibt eine chemische Vernetzung, allerdings werden nur Harze vernetzt, eine Vernetzung der Elastomere findet nicht statt.

Eine Vernetzung von maleinsäureanhydridmodifizierten Blockcopolymeren mit Chelaten ist bekannt aus EP 1 311 559 A2, bei der eine Steigerung der Kohäsion der Blockcopolymermischungen beschrieben wird. Eine Möglichkeit, Klebebänder herzustellen, die mit dem beschriebenen Mechanismus vernetzt werden, und gleichzeitig durch dehnendes Verstrecken in Richtung der Verklebungsebene aus der Klebfuge gelöst werden können ist nicht erwähnt.

Weiterhin sind Chelatvernetzungen mit zum Beispiel säuremodifizierten Acrylatklebmassen bekannt, zum Beispiel aus US 4,005,247 A oder US 3,769,254 A.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine verbesserte Klebmasse auf der Basis von Vinylaromatenblockcopolymeren für Klebfolienstreifen zu schaffen, die sich durch dehnende Verstreckungen in Richtung der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wieder ablösen lassen, die bei erhöhter Temperatur eine gute Verklebungsfestigkeit aufweisen und die auch für die Befestigung schwerer Gegenstände geeignet sind.

Die Aufgabe wird mit einer gattungsgemäßen Klebmasse erfindungsgemäß gelöst, wie sie im Hauptanspruch niedergelegt ist. Gegenstand der Unteransprüche sind dabei vorteilhafte Weiterbildungen der Klebmasse sowie die Verwendung in einem Klebestreifen.

Demgemäß betrifft die Erfindung eine Klebmasse für einen Klebfolienstreifen enthaltend ein Gemisch aus

- einem säure- oder säureanhydridmodifizierten Vinylaromatenblockcopolymer,
- einem Metallchelat der folgenden Formel:



wobei

M ein Metall der 2. 3. 4. oder 5. Hauptgruppe oder ein Übergangsmetall ist;

R_1 eine Alkyl- oder Arylgruppe ist;

n Null oder eine größere ganze Zahl ist,

X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sind, die jeweils auch durch eine Doppelbindung an R_2 gebunden sein können;

R_2 eine X und Y verbindende Alkylengruppe ist, die verzweigt sein kann, oder auch Sauerstoff oder weitere Heteroatome in der Kette enthalten kann;

m eine ganze Zahl, mindestens jedoch 1 ist,

- sowie einem Klebharz,

wobei sich der Klebfolienstreifen durch dehnendes Verstrecken in Richtung der Klebfuge lösen lässt.

Durch die Vernetzung, die durch die Anlagerung der Chelatgruppen an die Säurebeziehungsweise Anhydridgruppen geschieht, werden die kohäsiven Eigenschaften deutlich verbessert, besonders bei erhöhten Temperaturen. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass trotz dieser chemischen Vernetzung die Stripfähigkeit beibehalten wird. Trotz der hohen Verklebungsleistung ist es möglich, die Haftklebebänder durch Ziehen in Richtung der Verklebungsebene wieder aus der Klebfuge zu lösen.

Damit stripfähige Klebebänder leicht und rückstandsfrei wieder abgelöst werden können, müssen sie bestimmte mechanische Eigenschaften besitzen. Das Verhältnis der

Reißkraft und der Stripkraft muss größer als zwei, bevorzugt größer als drei sein. Dabei ist die Stripkraft diejenige Kraft, die aufgewendet werden muss, um einen Klebestreifen aus einer Klebfuge durch paralleles Ziehen in Richtung der Verklebungsebene wieder zu lösen. Das Verhältnis von Stripkraft und Reißkraft wird stark durch die Dicke der Klebestreifen beeinflusst, da die zum Ablösen benötigte Abzugskraft sich aus der Kraft zusammensetzt, welche für das Ablösen des Klebebandes von den Verklebungsuntergründen nötig ist, und der Kraft, welche zur Verformung des Klebebandes aufgewendet werden muss. Die zur Verformung des Klebebandes erforderliche Kraft ist annähernd der Dicke des Klebebandes proportional. Die zum Ablösen benötigte Abzugskraft kann im betrachteten Dickenbereich vereinfacht als konstant angenommen werden. Die Reißfestigkeit steigt hingegen proportional zu der Dicke der Klebestreifen an. Hieraus folgt, dass für Klebebänder mit einem Einschichtaufbau, wie in der DE 33 31 016 C2 offenbart, die Reißfestigkeit unterhalb einer bestimmten Dicke kleiner als die Abzugskraft wird. Oberhalb einer bestimmten Dicke wird das Verhältnis von Abzugskraft zur Stripkraft hingegen größer als zwei. Wenn die Reißkraft der eingesetzten Polymere aber sehr niedrig ist, folgt daraus, dass die Dicke sehr groß werden muss, wodurch auch die Stripkräfte ansteigen. Um zu vermeiden, dass die zum Strippen benötigte Kraft zu groß wird, sollte die Stripkraft pro Klebestreifen jedoch nicht größer als 30 N sein.

Anstatt in einem Einschichtaufbau, bei dem der gesamte Klebestreifen aus Klebmasse besteht, lassen sich erfindungsgemäße Klebmassen auch in Mehrschichtaufbauten mit einem Zwischenträger einsetzen. Dabei sind sowohl überwiegend elastische Träger, wie sie zum Beispiel in US 4,024,312 A oder DE 197 08 366 A1 beschrieben sind, als auch überwiegend plastische Träger, wie in WO 92/11333 A1 oder zum Beispiel DE 196 49 727 A1 beschrieben, möglich.

Auch einseitig klebrige Klebebänder, die nur auf einer Seite eines Trägers eine Klebmasseschicht besitzen sind möglich. Auch Klebebänder, die zwar doppelseitig mit Klebmasse ausgerüstet sind, aber auf beiden Seiten des Trägers eine unterschiedliche Klebmasse tragen, sind denkbar. Diese Klebebänder können besonders gut für die Verklebung zweier sehr unterschiedlicher Materialien eingesetzt werden, wobei die beiden Klebmassen dann genau auf den jeweiligen Untergrund abgestimmt sein können.

Als Klebmassen finden bevorzugt solche auf Basis von Blockcopolymeren enthaltend Polymerblöcke überwiegend gebildet von Vinylaromaten (A-Blöcke), bevorzugt Styrol, und solchen überwiegend gebildet durch Polymerisation von 1,3-Dienen (B-Blöcke), bevorzugt Butadien und Isopren Anwendung. Sowohl Homo- als auch Copolymerblöcke sind erfindungsgemäß nutzbar. Resultierende Blockcopolymere können gleiche oder unterschiedliche B-Blöcke enthalten, die teilweise oder selektiv hydriert sein können. Blockcopolymere können eine lineare A-B-A-Struktur aufweisen. Einsetzbar sind ebenfalls Blockcopolymere von radialer Gestalt sowie sternförmige und lineare Multiblockcopolymere. Als weitere Komponenten können A-B-Zweiblockcopolymere vorhanden sein. Sämtliche der vorgenannten Polymere können alleine oder im Gemisch miteinander genutzt werden.

Zumindest ein Teil der eingesetzten Blockcopolymere muss dabei säure- oder säureanhydridmodifiziert sein, wobei die Modifizierung hauptsächlich durch radikalische Pfropfcopolymerisation von ungesättigten Mono- und Polycarbonsäuren oder -säureanhydriden, wie zum Beispiel Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Citraconsäureanhydrid, bevorzugt Maleinsäureanhydrid erfolgt. Bevorzugt liegt der Anteil an Säure beziehungsweise Säureanhydrid zwischen 0,5 und 4 Gew.-% bezogen auf das gesamte Blockcopolymer.

Kommerziell sind solche Blockcopolymere zum Beispiel unter dem Namen KratonTM FG 1901 und KratonTM FG 1924 der Firma Shell, beziehungsweise TuftecTM M 1913 und TuftecTM M 1943 der Firma Asahi erhältlich.

Die Haftklebmasse hat vorzugsweise einen Anteil von 20 bis 70 Gew.-% von Styrolblockcopolymer, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, wobei nicht der gesamte Anteil an Blockcopolymeren anhydridmodifiziert vorliegen muss.

Neben den schon genannten säure- oder säureanhydridmodifizierten Vinylaromatenblockcopolymeren können auch noch weitere Säuren oder Säureanhydride zugesetzt werden, um einen höheren Vernetzungsgrad und damit eine noch weiter verbesserte Kohäsion zu erreichen. Dabei sind sowohl monomere Säureanhydride und Säuren wie in US 3,970,608 A beschrieben als auch säure- oder

säureanhydridmodifizierte Polymere als auch säureanhydridenthaltende Copolymere wie Polyvinylmethylether-maleinsäureanhydrid-Copolymere, zum Beispiel zu beziehen unter dem Namen GantrezTM, vertrieben von der Firma ISP, einsetzbar.

- 5 Als Klebrigmacher nutzen erfindungsgemäße Klebmassen als Hauptkomponente insbesondere Klebharze, die mit dem Elastomerblock der Vinylaromatenblockcopolymere verträglich sind.

Bevorzugt geeignet sind unter anderem nicht hydrierte, partiell- oder vollständig hydrierte Harze auf Basis von Kolophonium und Kolophoniumderivaten, hydrierte Polymerisate des
10 Dicyclopentadiens, nicht hydrierte, partiell, selektiv oder vollständig hydrierte Kohlenwasserstoffharze auf Basis von C₅-, C₅/C₉- oder C₉-Monomerströmen, Polyterpenharze auf Basis von α -Pinen und/oder β -Pinen und/oder δ -Limonen, hydrierte Polymerisate von bevorzugt reinen C₈- und C₉-Aromaten. Vorgenannte Klebharze können sowohl allein als auch im Gemisch eingesetzt werden.

15

Als weitere Additive können typischerweise genutzt werden:

- primäre Antioxidanzien, wie zum Beispiel sterisch gehinderte Phenole
- sekundäre Antioxidanzien, wie zum Beispiel Phosphite oder Thioether
- Prozessstabilisatoren, wie zum Beispiel C-Radikalfänger
- 20 • Lichtschutzmittel, wie zum Beispiel UV-Absorber oder sterisch gehinderte Amine
- Verarbeitungshilfsmittel
- Endblockverstärkerharze
- Füllstoffe, wie zum Beispiel Siliziumdioxid, Glas (gemahlen oder in Form von Kugeln), Aluminiumoxide, Zinkoxide, Calciumcarbonate, Titandioxide, Ruße, etc.
- 25 • ebenso wie Farbpigmente und Farbstoffe sowie optische Aufheller
- gegebenenfalls weitere Polymere von bevorzugt elastomerer Natur; entsprechend nutzbare Elastomere beinhalten unter anderem solche auf Basis reiner Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel ungesättigte Polydiene, wie natürliches oder synthetisch erzeugtes Polyisopren oder Polybutadien, chemisch im wesentlichen gesättigte Elastomere, wie zum Beispiel gesättigte Ethylen-Propylen-Copolymere, α -Olefinocopolymere, Polyisobutylen, Butylkautschuk, Ethylen-Propylenkautschuk
- 30 • sowie chemisch funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel halogenhaltige, acrylathaltige oder vinyl etherhaltige Polyolefine, um nur einige wenige zu nennen.

Plastifizierungsmittel, wie zum Beispiel Flüssigharze, Weichmacheröle oder niedermolekulare flüssige Polymere, wie zum Beispiel niedermolekulare Polybutene mit Molmassen < 1500 g/mol (Zahlenmittel), werden lediglich in sehr geringen Mengen von \leq 10 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt wird auf ihre Verwendung vollständig verzichtet.

Die Haftklebrigkeit der Haftklebmasse kann optional erst durch thermische Aktivierung oder durch Lösemittelaktivierung erzeugt werden.

Die Metalle der Metallchelate können die der 2. 3. 4. und 5. Hauptgruppe und die Übergangsmetalle sein. Besonders geeignet sind zum Beispiel Aluminium, Zinn, Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, und Cer. Besonders bevorzugt sind Aluminium und Titan.

Die Metallchelate werden durch die folgende Formel wiedergegeben:



wobei

M ein Metall wie oben beschrieben ist;

R₁ eine Alkyl- oder Arylgruppe wie Methyl, Ethyl, Butyl, Isopropyl oder Benzyl ist;

n null oder eine größere ganze Zahl ist,

X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sind, die jeweils auch durch eine Doppelbindung an R₂ gebunden sein können;

R₂ eine X und Y verbindende Alkylengruppe ist, die verzweigt sein kann, oder auch Sauerstoff oder weitere Heteroatome in der Kette enthalten kann;

m eine ganze Zahl, mindestens jedoch 1 ist.

Bevorzugte Chelatliganden sind solche, die aus der Reaktion folgender Verbindungen entstanden sind: Triethanolamin, 2,4-Pentandion, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol oder Milchsäure.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Aluminium- und Titanacetylacetonate.

Dabei sollte ein annähernd äquivalentes Verhältnis zwischen den Säurebeziehungsweise Säureanhydridgruppen und den Acetylacetonatgruppen gewählt werden, um eine optimale Vernetzung zu erreichen, wobei sich ein kleiner Überschuss an Vernetzer als positiv herausgestellt hat.

5 Das Verhältnis zwischen Anhydridgruppen und Acetylacetonatgruppen kann aber variiert werden, dabei sollte für eine ausreichende Vernetzung keine der beiden Gruppen in mehr als einem fünffachen molaren Überschuss vorliegen.

10 Die Herstellung und Verarbeitung der Haftklebmassen kann sowohl aus der Lösung, als auch aus der Schmelze erfolgen. Besonders bevorzugt ist jedoch die Fertigung der Haftklebmassen aus der Schmelze, wobei insbesondere Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren eingesetzt werden können. Besonders vorteilhaft ist die kontinuierliche Fertigung der Haftklebmassen mit Hilfe eines Extruders, wobei das
15 Acetylacetonat möglichst am Ende des Prozesses zugegeben wird.

Erfindungsgemäße Klebmassen können sowohl für einseitig als auch für beidseitig - klebrige durch dehnendes Verstrecken rückstandsfrei und zerstörungsfrei wiederablösbare Klebebänder genutzt werden. Einseitige Klebebänder können hierbei
20 zum Beispiel durch einseitige Inertisierung zuvor genannter beidseitig klebriger Klebebänder erhalten werden, beziehungsweise durch einseitige Beschichtung eines hoch dehnbaren Trägers.

Die entstandenen Klebfolien können als Klebebandrollen, Klebestreifen oder Stanzlinge
25 konfektioniert werden. Optional kann ein nicht klebriger Anfasserbereich vorgesehen sein, von welchem aus der Ablöseprozess ausgeführt werden kann.

Nachfolgend werden einige Beispiele für vernetzte stripfähige Klebmassen aufgeführt.
30

Die Haftklebmassen wurden hierbei in einem heizbaren Knetter mit Sigma-Schaukel (Werner und Pfleiderer LUK 1,0 K3 ausgerüstet mit einem Thermostaten LTH 303 der Firma mgw LAUDA) bei einer Temperatur von ca. +160 bis +180 °C und unter Inertisierung mit CO₂ als Schutzgas zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Der
35 Vernetzer wurde als letzte Komponente erst kurz vor dem Ende des Knetvorgangs

zugegeben. Nach dem Erkalten wurden durch ca. 10-minütiges Verpressen der Klebmasse bei +120 °C bis +140 °C in einer temperierbaren Presse (Typ KHL 50 der Firma Bucher-Guyer) einschichtige Klebstofffolienstücke der Dicke von 700 µm ± 50 µm (Mittelwert ± 2-fache Standardabweichung) hergestellt.

5

Durch Ausstanzen werden einschichtige Haftklebestreifen der gewünschten Abmessungen erhalten. Zur Herstellung mehrschichtiger Haftklebestreifen können die entsprechenden Schichten zuvor durch Kaschierung (gegebenenfalls durch Heißkaschierung) verbunden und danach die Klebestreifen durch Ausstanzen vereinzelt werden.

10

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erklärt, ohne damit die Erfindung in irgendeiner Form beschränken zu wollen.

15

Beispiel 1

20 Teile	Kraton™ FG 1901	Maleinsäureanhydridmodifiziertes SEBS der Firma Kraton
80 Teile	Kraton™ FG 1924X	Maleinsäureanhydridmodifiziertes SEBS der Firma Kraton
100 Teile	Escorez™ 5600	hydriertes Kohlenwasserstoffharz der Firma Dexco
4 Teile	Aluminiumacetylacetonat	

25

Vergleichsbeispiel 2

Das gleiche Beispiel wie Beispiel 1 nur ohne Aluminiumacetylacetonat.

30

Bei den Haftklebestreifen mit den beispielhaften Haftklebegemischen wurden die folgenden mechanischen und klebtechnischen Daten ermittelt:

Haftklebe-	Zugfestigkeit	Strip-	Schälgeschwin-	Versagens-
------------	---------------	--------	----------------	------------

masse Beispiel Nr.	in MPa	Spannung in MPa	digkeit in mm/24 h	temperatur in °C
1	7,8	1,1	19	>180
2	7,5	0,9	15	88

Trotz der Vernetzung während der Herstellung war die Klebmasse 1 noch stripfähig. Die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ändern sich durch die Vernetzung nur geringfügig.

Allerdings ändern sich die kohäsiven Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen beträchtlich. Während das Vergleichsbeispiel schon bei 88 °C kohäsiv versagt, gibt es bei Beispiel 1 kein Versagen bis 180 °C. Die Wärmestabilität ist also deutlich erhöht.

Die mechanischen und klebtechnischen Daten wurden wie folgt ermittelt:

Die Zugfestigkeit beziehungsweise maximale Dehnung wurde in Anlehnung an DIN 53504 unter Verwendung von Schulterstäben der Größe S3 bei einer Separationsgeschwindigkeit von 300 mm pro Minute gemessen.

Die Ablösekraft (Stripkraft beziehungsweise Stripspannung) wurde mit Hilfe einer Klebstoffolie mit den Abmessungen 50 mm Länge x 20 mm Breite mit einem am oberen Ende nicht klebrigen Anfasserbereich ermittelt. Die Klebstoffolie wurde zwischen zwei deckungsgleich zueinander angeordneten Stahlplatten mit einer Abmessung von 50 mm x 30 mm mit einem Anpressdruck von jeweils 50 Newton verklebt. Zur Vernetzung wurden die Stahlplatten bei 200 °C für 5 min gepresst. Die Stahlplatten haben an ihrem unteren Ende je eine Bohrung zur Aufnahme eines S-förmigen Stahlhakens. Das untere Ende des Stahlhakens trägt eine weitere Stahlplatte, über welche die Prüfanordnung zur Messung in der unteren Klemmbacke einer Zugprüfmaschine fixiert werden kann. Die Verklebungen werden für eine Dauer von 24 Stunden bei +40 °C gelagert. Nach der Rekonditionierung auf Raumtemperatur wird der Klebfolienstreifen mit einer Zuggeschwindigkeit von 1000 mm pro Minute parallel zur Verklebungsebene und kontaktfrei zu den Kantenbereichen der beiden Stahlplatten herausgelöst. Dabei wird die erforderliche Ablösekraft in Newton (N) gemessen. Angegeben wird der Mittelwert der Stripspannungswerte (in N pro mm²), gemessen in dem Bereich, in welchem der

Klebestreifen auf einer Verklebungslänge zwischen 10 mm und 40 mm von den Stahluntergründen abgelöst ist.

5 Zur Ermittlung der Schälfestigkeit werden die zu untersuchenden Haftklebestreifenmuster einseitig vollflächig mit einer 23 µm starken PET-Folie (beispielsweise Hostaphan RN 25; Mitsubishi Chemicals) luftblasenfrei einkaschiert. Danach wird die zweite Klebfolienstreifenseite an einem Ende mit einem ca. 6 mm langen Folienstreifen (ebenfalls Hostaphan RN 25) abgedeckt, so dass an diesem Ende ein beidseitig nicht haftklebriger Anfasserbereich entsteht. Hiernach wird der zu prüfende Klebfolienstreifen 10 vorderseitig mit leichtem Fingerandruck auf den Prüfuntergrund (gestrichene Raufasertapete: Tapete = Erfurt Körning 52, Farbe = Herbol Zenit LG, Tapete verklebt auf Pressspanplatte) aufgeklebt. Die Haftklebefolienmuster werden anschließend 10 Sekunden lang bei einem Anpressdruck von 90 N pro 10 cm² Haftklebefläche angedrückt. Danach werden die Haftklebemuster 15 Minuten bei 40 °C konditioniert. Die 15 Prüfplatten werden anschließend horizontal fixiert, so dass der anfassbare Bereich der Klebestreifen nach unten gerichtet ist. An den nicht klebenden Anfasser wird mit Hilfe einer Klemme ein Gewicht von 20 g befestigt, so dass die entstehende Schälbelastung (ca. 0,2 N pro 20 mm Klebstreifenbreite) orthogonal zur Verklebungsebene wirkt. Nach einer Testphase von 15 Minuten und wiederholt nach 24 Stunden wird diejenige Strecke 20 markiert, die der Klebestreifen vom Verklebungsuntergrund seit Versuchsbeginn abgeschält ist. Der Abstand zwischen den beiden Markierungen wird als Schälweg (Einheit: mm pro 24 Stunden) angegeben.

25 Zur Bestimmung des Thermoscherweges wird die zu prüfende Klebstofffolie der Abmessung 10 mm x 50 mm auf eine kleinere Stahlplatte geklebt, so dass die Verklebungsfläche 10 mm x 13 mm beträgt. Auf der Rückseite der Klebstofffolie wird eine 23 µm starke PET-Folie kaschiert. Nach Anrollen der Klebstofffolie mit einer 2 Kg-Rolle wird die Stahlplatte senkrecht aufgehängt und ein 200 g Gewicht an die Klebstofffolie gehängt. Anschließend wird die Stahlplatte mit einer Heizrate von 2 °C pro Minute 30 erwärmt. Es wird die Scherung der Klebstofffolie in mm gemessen. Die Klebstofffolie gilt als abgefallen, wenn der Scherweg größer als 2.500 µm ist. Die Temperatur bei dieser Scherung ist die Versagenstemperatur.

PAGE INTENTIONALLY LEFT BLANK

Patentansprüche

1. Klebmasse für einen Klebfolienstreifen enthaltend ein Gemisch aus einem säure- oder säureanhydridmodifizierten Vinylaromatenblockcopolymer,
5 einem Metallchelat der folgenden Formel:



wobei

M ein Metall der 2. 3. 4. oder 5. Hauptgruppe oder ein Übergangsmetall ist;

R₁ eine Alkyl- oder Arylgruppe ist;

10 n Null oder eine größere ganze Zahl ist,

X und Y Sauerstoff oder Stickstoff sind, die jeweils auch durch eine Doppelbindung an R₂ gebunden sein können;

R₂ eine X und Y verbindende Alkylengruppe ist, die verzweigt sein kann, oder auch Sauerstoff oder weitere Heteroatome in der Kette enthalten kann;

15 m eine ganze Zahl, mindestens jedoch 1 ist,

sowie einem Klebharz,

wobei sich der Klebfolienstreifen durch dehnendes Verstrecken in Richtung der Klebfuge lösen lässt.

- 20 2. Klebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylaromatenblockcopolymere Polystyrolendblöcke besitzen.

3. Klebmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebmasse die Klebmasse weitere Elastomere und/oder weitere Säuren oder Säureanhydride
25 enthält.

4. Klebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen Anteil von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-%, von Vinylaromatenblockcopolymer bezogen auf die
30 gesamte Klebmasse.

5. Klebmasse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Klebmasse weitere Abmischkomponenten enthält, insbesondere Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel,
35 Füllstoffe, Farbstoffe, optische Aufheller, Stabilisatoren.

6. Klebmasse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Metallchelaten um Acetylacetonate handelt.
- 5 7. Verwendung einer Klebmasse nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche in einem ein- oder beidseitigen Klebfolienstreifen.
8. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebfolienstreifen einen dehnbaren Zwischenträger besitzt.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J151/00 C09J153/00 C09J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 623 010 A (GROVES ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) column 2, lines 14-16,45-60; claim 1 column 4, lines 17-19 column 5, lines 1-16 column 8, lines 17-67 -----	1-7
X	WO 01/92344 A (KRATON POLYMERS RESEARCH, B.V; ST. CLAIR, DAVID, J) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application page 6, lines 24-26; examples 1-4 -----	1-7
Y		1-8
Y	US 2002/197470 A1 (KRAWINKEL THORSTEN) 26 December 2002 (2002-12-26) page 5, paragraph 52; claims 1-9 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 2005

Date of mailing of the international search report

28/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/052976

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5623010	A	22-04-1997	AU 699985 B2	17-12-1998
			AU 5789196 A	22-01-1997
			BR 9608790 A	17-02-1999
			CA 2224237 A1	09-01-1997
			CN 1190421 A	12-08-1998
			DE 69612555 D1	23-05-2001
			DE 69612555 T2	18-10-2001
			EP 0833865 A1	08-04-1998
			ES 2155604 T3	16-05-2001
			JP 11508294 T	21-07-1999
			WO 9700913 A1	09-01-1997
			US RE37036 E1	30-01-2001
<hr/>				
WO 0192344	A	06-12-2001	EP 1311559 A2	21-05-2003
			JP 2003535189 T	25-11-2003
			WO 0192344 A2	06-12-2001
<hr/>				
US 2002197470	A1	26-12-2002	DE 10123291 A1	28-11-2002
			EP 1256612 A2	13-11-2002
			JP 2003041217 A	13-02-2003
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/052976

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J151/00 C09J153/00 C09J7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 623 010 A (GROVES ET AL) 22. April 1997 (1997-04-22) Spalte 2, Zeilen 14-16, 45-60; Anspruch 1 Spalte 4, Zeilen 17-19 Spalte 5, Zeilen 1-16 Spalte 8, Zeilen 17-67 -----	1-7
X	WO 01/92344 A (KRATON POLYMERS RESEARCH, B.V; ST. CLAIR, DAVID, J) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) in der Anmeldung erwähnt	1-7
Y	Seite 6, Zeilen 24-26; Beispiele 1-4 -----	1-8
Y	US 2002/197470 A1 (KRAWINKEL THORSTEN) 26. Dezember 2002 (2002-12-26) Seite 5, Absatz 52; Ansprüche 1-9 -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/052976

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5623010	A	22-04-1997	AU	699985 B2	17-12-1998
			AU	5789196 A	22-01-1997
			BR	9608790 A	17-02-1999
			CA	2224237 A1	09-01-1997
			CN	1190421 A	12-08-1998
			DE	69612555 D1	23-05-2001
			DE	69612555 T2	18-10-2001
			EP	0833865 A1	08-04-1998
			ES	2155604 T3	16-05-2001
			JP	11508294 T	21-07-1999
			WO	9700913 A1	09-01-1997
			US	RE37036 E1	30-01-2001
WO 0192344	A	06-12-2001	EP	1311559 A2	21-05-2003
			JP	2003535189 T	25-11-2003
			WO	0192344 A2	06-12-2001
US 2002197470	A1	26-12-2002	DE	10123291 A1	28-11-2002
			EP	1256612 A2	13-11-2002
			JP	2003041217 A	13-02-2003